

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-30039

(43) 公開日 平成10年(1998)2月3日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C08L 23/26	LDA	C08L 23/26	LDA
C08K 5/19	KEV	C08K 5/19	KEV
C08L 51/06	LLD	C08L 51/06	LLD
53/00	LLW	53/00	LLW

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願平8-346251	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月25日	(72) 発明者	井上 浩文 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和 電工株式会社川崎樹脂研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-119389	(72) 発明者	細川 輝夫 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和 電工株式会社川崎樹脂研究所内
(32) 優先日	平8(1996)5月14日	(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 層状珪酸塩化合物を有機溶媒等の膨潤・分散溶媒等で膨潤・へき開することなく、無溶媒下での混合・熔融混練するだけで得られる高い機械的強度、耐熱性等を発揮するポリオレフィン系複合材料。

【解決手段】 (a) 不飽和カルボン酸若しくはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体とからなる共重合体部分が、ポリオレフィン中にグラフト及び／又はブロックで存在する変性ポリオレフィン、若しくは、該変性ポリオレフィンを少なくとも1重量%以上含有するポリオレフィンを99.9~60重量%と、(b) 膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物を0.1~40重量%とを有してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 不飽和カルボン酸若しくはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体とからなる共重合体部分が、ポリオレフィン中にグラフト及び／又はブロックで存在する変性ポリオレフィン、若しくは、該変性ポリオレフィンを少なくとも1重量%以上含有するポリオレフィンを99.9～60重量%と、

(b) 膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物を0.1～40重量%とを有してなることを特徴とするポリオレフィン系複合材料。

【請求項2】 不飽和カルボン酸若しくはその誘導体の反応性比と、これと共重合する単量体の反応性比が共に1以下であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項3】 膨潤性層状珪酸塩は、電荷密度が $40 \sim 150 \text{ \AA}^2/\text{charge}$ 、底面間距離 $d(001)$ が $7 \sim 15 \text{ \AA}$ 、陽イオン交換容量が $25 \sim 200$ ミリ当量/100gであることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項4】 テトラアルキルアンモニウムカチオンは、主鎖長がC4～C30のアルキル基を少なくとも一つ有し、膨潤性層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し0.3～5当量含有されることを特徴とする請求項3記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項5】 膨潤性層状珪酸塩は、長さが 300 \AA 以上で、10層以下の積層状態で均一に分散していることを特徴とする請求項1または3記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項6】 請求項1に記載された変性ポリオレフィンまたは該変性ポリオレフィンを少なくとも1重量%以上含有するポリオレフィンと、膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物とを無溶媒下で溶融混練することを特徴とするポリオレフィン系複合材料の製造方法。

【請求項7】 不飽和カルボン酸若しくはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体とからなる共重合体部分が、ポリオレフィン中にグラフト及び／又はブロックで存在する変性ポリオレフィン中に、膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物を無溶媒下で分散させた後に、ポリオレフィンと溶融混練することを特徴とするポリオレフィン系複合材料の製造方法。

【請求項8】 前記変性ポリオレフィンが、ポリオレフィンに電離性放射線を照射した後に、不飽和カルボン酸若しくはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体とを接触して得られたものであることを特徴とする請求項6記載のポリオレフィン系複合材料の製造方法。

【請求項9】 前記変性ポリオレフィンが、ポリオレフィンに電離性放射線を照射した後に、不飽和カルボン酸若しくはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体とを接触して得られたものであることを特徴とする請求項7記載のポリオレフィン系複合材料の製造方法。

【請求項10】 ポリオレフィンに電離性放射線を照射した後に、不飽和カルボン酸若しくはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体とを接触して得られた変性ポリオレフィンと、膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物とを無溶媒下で接触混練させた後に、カップリング剤の存在下でポリオレフィンと接触混合することを特徴とするポリオレフィン系複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、耐熱性に優れ、自動車部品、家電製品材料、航空機部品、建築用材料等に応用することができるポリオレフィン系複合材料、および従来の方法に比べ非常に簡便でかつ経済的な製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリプロピレンを始めとするポリオレフィン樹脂の諸特性、特に機械的特性及び耐熱性を改良するために、剛性の高い無機質フィラーの混合、溶融混練の検討が行われている。無機質フィラーを添加したポリオレフィン樹脂組成物は、優れた剛性と耐熱性を有することから、特に自動車部品や家電製品分野等の成形材料として広く用いられている。複合材料の剛性、耐衝撃性や耐熱性等の高性能化は、フィラーをサブミクロンレベルに細かくし、かつ分散制御によりなされることが知られている(特願平5-30446号参照)。しかしながら、この方法は、フィラーを超微粒子化するために粉碎と分級の工程を繰り返す必要があるため、フィラーのコストが非常に高く、経済的でない。また、樹脂組成物中にフィラーを分散する手段として、層状化合物にアミン類を導入し層間を広げた後、目的とするモノマーを層間に含有させ、このモノマーを重合する際に放出されるエネルギーによって層状粘土鉱物を自己崩壊させ、ナノメートルレベルで分散させる方法が知られている(例えば、特開昭62-74957号公報、特開昭64-9202号公報等)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この手法では効率よくフィラーを均一分散することができるが、その重合反応はラジカル重合、あるいは縮重合系に限られている。さらに、層間に導入するモノマーであるエチレン、プロピレン、ブテン、イソブレン等のポリオレフィン系モノマーは、非極性であるため、層間に安定

に存在させるためにはこれらを液状にして高圧下、もしくは高濃度下で重合反応させなければならない。しかし、単独あるいは共重合系であってもそれらをモノマーとして使うには実際上困難であり、また、モノマーを重合させる特有の重合設備が必要であるため、製品価格に高い固定費を担うため経済的でない。更に、ポリオレフィンで使われるアニオン系配位重合系やラジカル重合系に上記方法を適用すると、層間に存在するアミノ酸などに存在する活性水素が反応雰囲気中で触媒毒として作用するため、生成するポリマーの高分子量化や立体規則性の制御が困難であるため不適当である。また、フィラーをポリオレフィン中に分散させる手段として、アンモニウム塩等のオニウム塩を層間に把持させた珪酸塩化合物を用いる方法が知られている（特開平6-41346号公報、特開平7-70357号公報参照）。しかしながら、これらの方法では、オニウム塩で親油化された層状珪酸塩を微細かつ均一に分散させるために、有機溶媒等からなる膨潤・分散溶媒を用い、層間を5nm以上に膨潤・へき開させた状態の化合物を用いる必要がある。しかし、この方法では、溶媒除去などの環境面等で実用的でなく、溶媒の存在下での混練は生産性が悪く経済的でない。また、生成した複合材料中に溶媒等を完全に除去することが困難であり、組成物の耐熱性、剛性等の性能の低下を及ぼす。したがって、無溶媒下でのポリオレフィン中への微細かつ均一な分散が望まれる。即ち、このような微細かつ均一なフィラーの分散は、ポリアミド中においては可能とされているが、ポリオレフィン中で分散させたものは従来なかった。本発明は前記課題を解決するためになされたもので、層状珪酸塩化合物を有機溶媒等の膨潤・分散溶媒等で膨潤・へき開することなく、無溶媒下での混合・溶融混練するだけで得られる高い機械的強度、耐熱性等を發揮するポリオレフィン系複合材料を目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の如き従来の技術の問題点を解決すべく鋭意研究し、各種の系統的実験を重ねた結果、本発明を成すに至ったものである。本発明のポリオレフィン系複合材料は、(a) 不飽和カルボン酸若しくはその誘導体（以下、 M_1 と称する）と、 M_1 との反応性比の積が1以下となる単量体

（以下、 M_2 と称する）とからなる共重合体部分が、ポリオレフィン中にグラフト及び／又はブロックで存在する変性ポリオレフィン、若しくは、該変性ポリオレフィンを少なくとも1重量%以上含有するポリオレフィンを99.9～60重量%と、(b) 膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物を0.1～40重量%とを有してなることを特徴とするものである。この際、 M_1 の反応性比と、 M_2 の反応性比がそれぞれ共に1以下であることが望ましい。

【0005】また、膨潤性層状珪酸塩は、電荷密度が40～150Å²/charge、底面間距離d(001)が7～15Å、陽イオン交換容量（以下、CECと称する）が25～200ミリ当量/100gであることが望ましい。また、テトラアルキルアンモニウムカチオンは、主鎖長がC4～C30のアルキル基を少なくとも一つ有し、膨潤性層状珪酸塩のCECに対し0.3～5当量含有されることが望ましい。さらに、本発明のポリオレフィン系複合材料においては、その膨潤性層状珪酸塩は、長さが300Å以上で、10層以下の積層状態で均一に分散しているものである。本発明のポリオレフィン系複合材料の製造方法は、上記変性ポリオレフィンまたは該変性ポリオレフィンを少なくとも1重量%以上含有するポリオレフィンと、膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物とを無溶媒下で溶融混練することを特徴とするものである。特に、 M_1 と M_2 からなる共重合体部分が、ポリオレフィン中にグラフト及び／又はブロックで存在する変性ポリオレフィン中に、膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物を無溶媒下で分散させた後に、ポリオレフィンと溶融混練することが望ましい。これらの製造方法において使用する変性ポリオレフィンとしては、ポリオレフィンに電離性放射線を照射した後に、不飽和カルボン酸若しくはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体とを接触して得られたものが好ましい。また、ポリオレフィンに電離性放射線を照射した後に、不飽和カルボン酸若しくはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体とを接触して得られた変性ポリオレフィンと、膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物とを無溶媒下で接触混練させた後に、カップリング剤の存在下でポリオレフィンと接触混合することも望ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳説する。本発明の成分(a)には、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体(M_1)と、単量体(M_2)をグラフト共重合又はブロック共重合した変性ポリオレフィン、若しくは、その変性ポリオレフィンを少なくとも1重量%以上含有するポリオレフィンが用いられる。ここで、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体(M_1)の反応性比 r_1 と、単量体(M_2)の反応性比 r_2 の積($r_1 \cdot r_2$)は1以下であることが必要である。本発明で用いる反応性比の積($r_1 \cdot r_2$)は、周知のように、一般に交互共重合性の尺度として用いられ、下記計算式により求めることができる（参照「Polymer Handbook」SECOND EDITION J. BRANDRUP・E. H. IMMERGUT, Editors with the collaboration of W. McDOWELL A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, 「共重合1 - 反応解析 -」発行：培風館 昭和50年6月20日）。

$$r_1 \cdot r_2 = \exp [-(e_1 - e_2)^2]$$

ここで、 e_1 、 e_2 はそれぞれ成分 M_1 、 M_2 に対する反応速度定数に関係する値であって、極性効果の程度を表わすパラメータである。また、不飽和カルボン酸若しくはその誘導体 M_1 の反応性比 r_1 と単量体 M_2 の反応性比 r_2 は共に1以下であることが望ましい。しかし、反応性比 r_1 が1以上であっても、反応性比の積が1以下であれば、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体 M_1 と単量体 M_2 の共重合度は低くなるものの、不飽和カルボン酸若しくはその誘導体の単独グラフト種の重合度を単量体 M_2 の存在によって高めることができ、ポリオレフィンの主鎖に多量の極性基を導入することができる。

【0007】本発明の成分(a)における不飽和カルボン酸もしくはその誘導体(M_1)としては、不飽和カルボン酸誘導体、酸無水物、およびエポキシ基、アミド基、オニウム塩基、水酸基もしくはイミド基含有誘導体、金属塩等が挙げられる。不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、エンドービスクロー[2,2,1]-1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、エンドービスクロー[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アングリカ酸、ソルビン酸等の不飽和カルボン酸が挙げられる。無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドービスクロー[2,2,1]-1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-5-ヘプテン-2,3-無水ジカルボン酸、エンドービスクロー[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-無水ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-無水ジカルボン酸等が例示される。エポキシ基含有誘導体の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等が例示される。アミド基含有誘導体の具体例としては、アリルアミン、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N,N-ジエチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド等が例示される。オニウム塩基含有誘導体の具体例としては、塩化アクリル酸エチルトリメチルアンモニウム、塩化メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウム、4-ビニルピリジン塩酸塩等が例示される。水酸基含有誘導体の具体例としては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン等が例示される。イミド基含有誘導体の具体例としては、マレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。金属塩の具体例としては、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウム、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カルシウム等が例示される。

【0008】本発明における単量体 M_2 とは、単量体 M_1 との反応性比の積($r_1 \cdot r_2$)が1以下(好ましくは、 r_1 、 r_2 共に1以下)の不飽和化合物であり、スチレン系、ビニルピリジン系、ジエン系、ニトリル系等が挙げられる。スチレン系単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチル- α -メチルスチレン、 m -メチル- α -メチルスチレン、 p -メチル- α -メチルスチレン、 p -メトキシ- α -メチルスチレン、 p -クロロメチル- α -メチルスチレン、2-クロロスチレン、 p -クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、 p -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、 p -フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、 p -クロロメチルスチレン、 p -クロロベンジルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -エトキシスチレン、 p -フェノキシスチレン、 p -(クロロメトキシ)-スチレン、 p -(クロロフェノキシ)-スチレン等が例示される。ビニルピリジン系単量体の具体例としては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン-N-オキサイド、2-ビニル-5-メチルピリジン、2-ビニル-5-エチルピリジン等が例示される。ジエン系単量体の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-エチル-1,3-ブタジエン等が例示される。ニトリル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アリルシアニド、2-ブテンニトリル、シス-ペンテンニトリル、トランス-ペンテンニトリル等が例示される。

【0009】単量体 M_1 、 M_2 の反応性比の積($r_1 \cdot r_2$)が1以下(好ましくは、 r_1 、 r_2 共に1以下)となる具体的な M_1 、 M_2 の組合せを表1に示すが、グラフト化ポリオレフィンを製造する際に使用される単量体 M_1 、 M_2 の組合せはこれに限定されず、上記の単量体を適宜組み合わせることで選択することができる。

【0010】

【表1】

実施例	M ₁	e ₁	Q ₁	M ₂	e ₂	Q ₂	r ₁	r ₂	r ₁ ・r ₂
1	無水マレイン酸	2.25	0.23	スチレン	-0.80	1.00	2.4×10^{-3}	0.38	9.1×10^{-5}
2	無水マレイン酸	2.25	0.23	α -メチルスチレン	-1.27	0.98	9.3×10^{-4}	0.0487	4.4×10^{-6}
3	無水マレイン酸	2.25	0.23	メタクリル酸メチル	0.40	0.74	4.83×10^{-3}	6.74	0.032
4	メタクリル酸グリシジル	0.57	1.03	スチレン	-0.80	1.00	0.47	0.324	0.153
5	メタクリル酸グリシジル	0.57	1.03	α -メチルスチレン	-1.27	0.98	4.83×10^{-3}	6.74	0.032
6	メタクリル酸グリシジル	0.57	1.03	2-ビニルピリジン	-0.50	1.30	0.43	0.74	0.32
7	メタクリル酸グリシジル	0.57	1.03	メタクリル酸ブチル	0.47	0.67	1.42	0.69	0.98
8	メタクリル酸グリシジル	0.57	1.03	イソブレン	-1.22	3.33	0.111	0.364	0.041
9	メタクリル酸ヒドロキシエチル	0.20	0.80	スチレン	-0.80	1.00	0.47	0.655	0.562
10	メタクリル酸ヒドロキシエチル	0.20	0.80	α -メチルスチレン	-1.27	0.98	0.608	0.189	0.114
11	メタクリル酸グリシジル	0.57	1.03	ブチルビニルエーテル	-1.20	0.087	4.31	0.010	0.043
12	メタクリル酸グリシジル	0.57	1.03	ベンジルビニルエーテル	-0.41	0.046	12.7	0.030	0.38
13	メタクリル酸グリシジル	0.57	1.03	N-ビニルピリドン	-1.14	0.14	2.77	0.019	0.054

表1中、 $r_1 \cdot r_2 = \exp [-(e_1 - e_2)^2]$

$r_1 = [Q_1 / Q_2] \exp [-e_1 (e_1 - e_2)]$

$r_2 = [Q_2 / Q_1] \exp [-e_2 (e_2 - e_1)]$

Qとeの値は、J. BRANDRUP et al. ed; "Polymer Handbook", Interscienceより引用した。

【0011】なかでも、M₁としてメタクリル酸グリシジル、無水マレインもしくはメタクリル酸グリシジル、M₂としてスチレン系単量体とした組合せが好ましく、とりわけメタクリル酸グリシジルとスチレンとの組合せが好適である。

【0012】本発明において、変性ポリオレフィンを製造する際に使用される有機過酸化物に特に限定はなく、適宜選択することができ、単独、もしくは2種以上併用してもよい。有機過酸化物の具体例としては、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、t-ジクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等のパーオキシカーボネート、tert-ブチルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシラウレート等のパーオキシエステル、メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド、1,1-ビス-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ビス-tert-ブチルパーオキシオクタン等のパーオキシケタール、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が例示される。

【0013】本発明の成分(a)におけるポリオレフィンとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキ

セン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体或いは2種以上からなるランダムまたはブロック共重合体が等が挙げられる。ポリオレフィンの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ1-ヘキセン、ポリイソブテン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体、デセン-1-メチル-1-ペンテン共重合体等が例示される。

【0014】本発明において、ポリオレフィンに、不飽和カルボン酸またはその誘導体M₁と、そのM₁との反応性比の積($r_1 \cdot r_2$)が1以下(好ましくは、 r_1 と r_2 は共に1以下)の単量体M₂をグラフト共重合させる方法は、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法もしくは塊状重合法(押出機による方法を含む。)等の種々の方法によって製造できる。製造方法の具体例としては、ポリオレフィンとグラフト単量体および有機過酸化物とをタンブラー、ヘンシェルミキサー、リボンミキサー等で十分混合した後、熔融混練装置内で熔融混練を行い変性ポリオレフィンを得る方法、ポリオレフィンをキシレンなどの有機溶剤に溶解した後、窒素雰囲気下で有機過酸化物を加え攪拌しながら加熱反応せしめ、反応冷却後洗浄、濾過、乾燥を行ない変性ポリオレフィンを得る方法、ポリオレフィンにグラフト単量体の存在下で紫外線や放射線を照射する方法、ポリオレフィンに電離性放射線を照射した後にグラフト単量体を接触混合する方法、および酸素やオゾンと接触させる方法などが例示される。

【0015】本発明における変性ポリオレフィンは、単量体M₁が95~5重量%、および単量体M₂が95~5

%からなる単量体混合物を、ポリオレフィン100重量部に対して、0.01~50重量部グラフト共重合することにより得られる。単量体混合物の配合が0.01重量部未満では樹脂組成物の改質効果が認められず、50重量部をこえるとグラフト反応効率が低下し、未反応もしくはグラフトしていない共重合化合物が変性ポリオレフィン中に残留するために、耐熱性、耐薬品性等の性能が低下する。また、本発明における変性ポリオレフィン製造における有機過酸化物の配合は、100重量部のポリオレフィンに対して0.01~10重量部である。有機過酸化物の配合が0.01重量部未満では、樹脂組成物の改質効果が認められず、10重量部を超えると、ポリオレフィンが本来有している物性が損なわれ、耐熱性、耐薬品性等の性能が低下する。また成分(a)には、ポリオレフィンに通常用いられる酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の抗対候性剤、造核剤、滑剤、耐電防止剤、着色剤、可塑剤、表面光沢改良剤等の種々の添加剤を、本発明の効果を損ねない範囲で添加することができる。

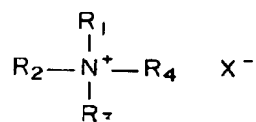
【0016】本発明における成分(b)には、膨潤性層状珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性層間化合物が用いられる。本発明における膨潤性層状珪酸塩とは、電荷密度が $40 \sim 150 \text{ Å}^2/\text{charge}$ 、底面間距離 $d(001)$ が $7 \sim 15 \text{ Å}$ 、 $25 \sim 200$ ミリ当量/100g陽イオン交換容量(CEC)を有する膨潤性粘土化合物等が例示される。膨潤性粘土化合物には、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムから構成される層状フィロ珪酸鉱物等が挙げられる。その具体例としては、モンモリロナイト、サポナイト、ハイデライト、ヘクトライト、ノントロナイト、ステブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物や、トリオクタヘドラルパーミキュライト、ジオクタヘドラルパーミキュライト等のパーミキュライト類、マスコバイト、フィロゴバイト、バイオタイト、レピドライト、バラゴナイト、テトラシリシクマイカ等のマイカ類などが例示される。さらに、タルクにフッ素処理を行って膨潤性マイカに合成した化合物、或いは水熱合成によって上記のような構造を得たものが例示される。

【0017】さらに、層間に担持されているカチオンに、ナトリウム、カリウム、リチウム等異なる同種のイオンの置換による種々の化合物が適用できる。膨潤性層状珪酸塩の層電荷密度は $40 \sim 150 \text{ Å}^2/\text{charge}$ であることが好ましく、 $40 \sim 100 \text{ Å}^2/\text{charge}$ であればさらに好ましい。電荷密度が $40 \text{ Å}^2/\text{charge}$ よりも小さいと上述したような膨潤性層状珪酸塩が存在せず、電荷密度が $150 \text{ Å}^2/\text{charge}$ よりも大きいと珪酸塩層どうしの電荷による相互作用が大きいと、合成樹脂に分散させたときに良好な分散性を示さず、複合材料の機械的強度および耐熱性の改善が不十分であるので好ましくない。また、膨潤性層状珪酸塩は $25 \sim 200$ ミリ当量

/100g陽イオン交換容量(CEC)のものが良く、 $50 \sim 150$ ミリ当量/100g陽イオン交換容量であればより好ましい。 25 ミリ当量/100g陽イオン交換容量よりも小さいと、親油性層間化合物中の有機カチオン含有量が少なくなるため、合成樹脂に分散させたときに良好な分散性を示さず、複合材料の機械的強度および耐熱性の改善が不十分である。 200 ミリ当量/100g陽イオン交換容量よりも大きいと、低融点有機物である有機カチオンの含有量が多くなるため、耐熱性が低下してしまうので好ましくない。

【0018】本発明におけるテトラアルキルアンモニウムカチオンは、下記化学式に示される構造を有する正電荷有機化合物である。

【化1】



化学式中の R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、炭素数が1以上のアルキル基であって、少なくともそのアルキル基の中の1つが、主鎖長で炭素数 $C4 \sim C30$ が好ましい。炭素数が $C4$ 未満では、膨潤性層状珪酸塩の層間の結合力を弱めるまで十分に広げることができず、また膨潤性層状珪酸塩の親油性を向上させることができないため、樹脂中にフィラーが均一分散せず、本発明の効果を発現するに至らない。炭素数が $C30$ 以上では、テトラアルキルアンモニウムカチオンの分子サイズが大きいため層間に入りにくく、層間に導入された絶対量が少ないため、上記同様本発明の効果を発現するに至らない。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも1つであって末端に官能基を有するものであっても良い。官能基としては、例えば、カルボン酸、水酸基、アミノ基などが挙げられる。これらの官能基を末端に有するテトラアルキルアンモニウム化合物としては、N-アルキルアミノカルボン酸、N-アルキルアミノアルコール、N-アルキルアミン等が挙げられる。N-アルキルアミノカルボン酸の具体例としては、N-nドデシルN、Nジメチル4-アミノブチルカルボン酸、N-nドデシルN、Nジメチル6-アミノヘキシルカルボン酸、N-nドデシルN、Nジメチル8-アミノオクタシルカルボン酸、N-nドデシルN、Nジメチル10-アミノデシルカルボン酸、N-nドデシルN、Nジメチル12-アミノラウリルカルボン酸、N-nドデシルN、Nジメチル14-アミノテトラデシルカルボン酸、N-nドデシルN、Nジメチル16-アミノヘキサデシルカルボン酸、N-nドデシルN、Nジメチル18-アミノオクタデシルカルボン酸、N-nドデシルN、Nジメチル20-アミノエイコシルカルボン酸等が挙げられる。N-アルキルアミノアルコールの具体例としては、N-nドデシルN、Nジメチル4-アミノブタノール、N-nドデシルN、Nジメチル6-

アミノヘキサノール、N-nドデシルN、Nジメチル8-アミノオクタノール、N-nドデシルN、Nジメチル10-アミノデカノール、N-nドデシルN、Nジメチル12-アミノラウリルノール、N-nドデシルN、Nジメチル14-アミノテトラデカノール、N-nドデシルN、Nジメチル16-アミノヘキサデカノール、N-nドデシルN、Nジメチル18-アミノオクタデカノール、N-nドデシルN、Nジメチル20-アミノエイコサノール等が挙げられる。N-アルキルアミンの具体例としては、4-アミノブチルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム、6-アミノヘキシルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム、8-アミノオクチルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム、10-アミノデシルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム、12-アミノラウリルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム、14-アミノテトラデシルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム、16-アミノヘキサデシルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム、18-アミノオクタデシルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム、20-アミノエイコシルN-nドデシルN、Nジメチルアンモニウム等が挙げられる。尚、化学式中、Xは種々のハロゲン元素であるが、特に塩素が好ましい。

【0019】本発明の親油性層間化合物は、膨潤性層状珪酸塩にこの有機カチオンを挿入させることで、膨潤化と共にイオン交換反応させ親油化処理し得られる。親油化処理として具体的には、膨潤性層状珪酸塩の粉末を水やアルコール等で十分溶媒和させた後、上記有機カチオンを加え、攪拌し、膨潤性層状珪酸塩の層間に担持している金属カチオンを有機カチオンに置換させる。その後、未置換の有機カチオンを洗浄し、濾過、乾燥する。有機カチオンの添加量は、例えばカラム浸透法（参照：「粘土ハンドブック」第567～577頁、技法堂出版）や、メチレンブルー吸着量測定法（日本ベントナイト工業会標準試験法、JBAS-107-91）等の方法で膨潤性層状珪酸塩の陽イオン交換容量（CEC）を測定し決定される。有機カチオンの添加量は、CECに対して0.3～5当量の範囲が好ましいが、特に0.3～2当量の範囲が最も好ましい。有機カチオンの添加量がCECに対して0.3当量未満であるとポリオレフィンとの親和性およびポリオレフィン系複合材料中の層状珪酸塩の分散の低下を及ぼし、5当量より多いとポリオレフィン系複合材料の耐熱性や剛性等が低下する。

【0020】本発明のポリオレフィン系複合材料は、

(a) 単量体M₁と、単量体M₂をグラフト共重合した変性ポリオレフィンもしくは、該変性ポリオレフィンを少なくとも1重量%以上含有するポリオレフィンと、

(b) 親油性層間化合物とをタンブラー、ヘンシェルミキサー、リボンミキサー等で十分混合した後、熔融混練装置を用い熔融混練を行い、剪断による分散を行えばよ

い。この際、溶媒を必要とせず、無溶媒下で行なうことができる。また、親油性層間化合物を変性ポリオレフィン中に分散させた後、さらにポリオレフィンを添加し複合材料を製造する方法が好適である。この後工程でのポリオレフィンとの接触混合においては、カップリング剤の存在下で行なうことが望ましい。カップリング剤を用いることによって、変性ポリオレフィン中の極性基と有機カチオンの末端官能基とが容易に化学結合を形成することができ、ポリオレフィン主鎖に効率良く固定することができるからである。そのようなカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの混合物、ジフェニールメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0021】熔融混練装置の具体例としては、バンバリーミキサー、ローター付きコンティニュアスミキサー、二軸押出機（スクリュウ回転方向が異方向、同方向）等が挙げられる。本発明のポリオレフィン系樹脂組成物中の各成分の割合は、(a) 共重合変性ポリオレフィンもしくは、該変性ポリオレフィンを少なくとも1重量%以上含有するポリオレフィンの99.9～60重量%、および(b) 親油性層間化合物0.1～40重量%からなるポリオレフィン系複合材料である。親油性層間化合物が、0.1重量%未満では複合材料の耐熱性や機械的特性等を改善するには至らず、40重量%を超えると、樹脂成分が少ないため層状珪酸塩の分散が不十分、もしくは凝集につながり本発明の効果を発現するに至らない。

【0022】本発明の複合材料中の層状珪酸塩は、底面間距離が7～15Å、長さが300Å以上の珪酸塩層が、10層以下の積層体でかつ樹脂中に均一に分散している。このように、複合材料中において層状珪酸塩が、底面間距離が7～15Å、長さが300Å以上であって、10層以下の積層体で均一に分散していることにより、アスペクト比が極めて大きく、剛性、耐衝撃性等の機械的特性が高いものとなる。特に、積層した層の数は少ないほど分散性が向上し好ましい。この分散は、共重合変性ポリオレフィン中に存在するカルボキシル基、エポキシ基、水酸基等の官能基と親油性層間化合物との間に物理的および化学的相互作用と、同時に混合・熔融混練による剪断力を作用させることにより、親油性層間化合物の珪酸塩層と層との間に働く引力（ファンデアワールスカ、静電引力など）に打ち勝ち剥離分散し生じる。すなわち、M₁の単独変性ポリオレフィンでは、官能基量が少ないため、層状珪酸塩との相互作用小さく、親油性層間化合物を有機溶媒等の膨潤・分散溶媒等で膨潤・へき開することなく均一に分散し得ないが、本発明の成分(a)は、変性ポリオレフィン中にM₁、M₂の共重合

体部分を有するため、 M_1 の単独変性ポリオレフィンに比べ官能基量が多く、層状珪酸塩と強い相互作用を生じる。そのため、層状珪酸塩化合物を有機溶媒等の膨潤・分散溶媒等で膨潤・へき開することなく、溶媒を使用することなく混合・熔融混練するだけで、本発明の特長を有するポリオレフィン系複合材料を製造でき、その製造方法は従来の方法より非常に簡便でかつ経済的な方法である。

【0023】また、本発明の方法より得られたポリオレフィン系複合材料は、上記のような優れた特徴を有するばかりでなく、重合法など従来のフィラーを分散する手段に用いた工程に較べ非常に簡略化でき、経済的かつ効果的にポリオレフィン系複合材料を製造することが可能である。すなわち、(1)本発明の方法は既存の混練機を用いるため、重合法に較べ非常に簡略化できる。

(2)イオン結合などの強い化学相互作用を利用して、親油性層間化合物を剥離・分散させるため、層状鉱物の粉砕や混合方法が簡略化でき、かつ過粉砕によるアスペクト比の低下も生じない。(3)本発明で得られたポリオレフィン系複合材料は直接射出成形や加熱加圧縮成形などが利用でき、経済的かつ効果的に製造することが可能である。更に、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、ポリオレフィンに通常用いられる高酸化剤、紫外線吸収剤等の抗候性剤、滑剤、耐電防止剤、着色剤等を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0024】

【実施例】実施例および比較例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。まず、3種類のホモポリオレフィン(PP-1、PP-2、PP-3)を調製した。

【PP-1】メルトフローレート(MFR)=30 (g/10分)、昭和電工(株)製

【PP-2】MFR=6.0 (g/10分)、昭和電工(株)製

【PP-3】MFR=0.5 (g/10分)、昭和電工

(株)製

【0025】これらのホモポリオレフィンを使用して以下の共重合変性ポリオレフィンA~I及び単独変性ポリオレフィンA~Fを調製した。

【共重合変性ポリオレフィンA】共重合変性ポリオレフィンAは、上記PP-1を100重量部に対して、メタクリル酸グリシジル(GMA)5.0重量部、スチレン5.0重量部、有機過酸化物(t-ブチルパーオキシベンゾエイト、日本油脂(株)製“パーブチルZ”)15.0重量%をヘンシェルミキサーで均一に混合した後、同方向二軸混練機(神戸製鋼所(株)製KTX-30)にて、200℃、平均滞留時間は約3分で加熱・混練した。その結果、GMA(M_1)の付加量1.6重量%、スチレン(M_2)の付加量1.2重量%、MFR=75 (g/10分)の共重合変性ポリオレフィンA(GS-PP1)を得た。

【0026】【共重合変性ポリオレフィンB~F】共重合変性ポリオレフィンA(GS-PP1)と同様にし、表2中に示す配合量のGMA又は無水マレイン酸を使用して共重合変性ポリオレフィンB~E(GS-PP2、GS-PP3、MS-PP1、MS-PP2)を調製した。また、PP-1の代りにPP-2を使用したこと以外は上記共重合変性ポリオレフィンA(GS-PP1)と同様に共重合変性ポリオレフィンF(GS-PP4)を調製した。

【単独変性ポリオレフィンA~F】単量体 M_1 (スチレン)を使用しないこと以外は、上記変性ポリオレフィンA~Fとそれぞれ同様にして、比較例の単独変性ポリオレフィンA~F(G-PP1、G-PP2、G-PP3、M-PP1、M-PP2、G-PP4)を調製した。尚、表2において、共重合変性ポリオレフィン中の M_1 、 M_2 の付加量は、核磁気共鳴スペクトル(NMR)、もしくは/および赤外線吸収スペクトル(IR)により測定し決定した。

【0027】

【表2】

	GMA (重量部)	無水マレイン酸 (重量部)	スチレン (重量部)	M ₁ 付加量 (重量%)	M ₂ 付加量 (重量%)	MFR (g/10分)
共重合変性 ポリオレフィン						
A GS-PP1	5.0		5.0	1.6	1.2	75
B GS-PP2	2.0		2.0	1.1	0.9	68
C GS-PP3	10.0		10.0	2.0	1.5	82
D MS-PP1		5.0	5.0	1.9	1.5	84
E MS-PP2		2.0	2.0	1.4	1.1	75
F GS-PP4	5.0		5.0	1.1	0.8	93
単独変性 ポリオレフィン						
A G-PP1	5.0		—	0.9	—	92
B G-PP2	2.0		—	0.7	—	86
C G-PP3	10.0		—	1.1	—	104
D M-PP1		5.0	—	0.8	—	98
E M-PP2		2.0	—	0.7	—	90
F G-PP4	5.0		—	0.7	—	113

【0028】〔共重合変性ポリオレフィンG〕 γ 線を50kGyの条件で照射した上記PP-3を100重量部に対して、グリシジルメタアクリレート6.0重量部、ブチルビニルエーテル0.2重量部を混合接触した後、窒素気流中で60℃、5分間の熱処理を施してグラフト化してポリプロピレンを得た。これを共重合変性ポリオレフィンG (GM-PP3) とする。このポリマーにおけるGMA (M₁) の付加量は3.5重量%、ブチルビニルエーテル (M₂) の付加量は0.02重量%であった。尚、電離性放射線の照射されたPP-3についてESR測定をしたところ、ポリマーラジカルが存在していたが、熱処理後にはポリマーラジカルは消失していた。

〔共重合変性ポリオレフィンH〕 γ 線を50kGyの条件で照射した上記PP-3を100重量部に対して、グリシジルメタメチルアクリレート10.0重量部、ベンジルビニルエーテル0.01重量部を混合接触した後、窒素気流中で60℃、15分間の熱処理を施してグラフト化してポリプロピレンを得た。これを共重合変性ポリオレフィンH (GM-PP4) とする。このポリマーにおけるGMA (M₁) の付加量は8.0重量%、ベンジルビニルエーテル (M₂) の付加量は0.005重量%であった。

〔共重合変性ポリオレフィンI〕 γ 線を50kGyの条件で照射した上記PP-3を100重量部に対して、グリシジルメタアクリレート10.0重量部、Nビニルピロリドン0.1重量部を混合接触した後、窒素気流中で60℃、25分間の熱処理を施してグラフト化してポリプロピレンを得た。これを共重合変性ポリオレフィンI (GM-PP5) とする。このポリマーにおけるGMA (M₁) の付加量は6.5重量%、Nビニルピロリドン (M₂) の付加量は0.02重量%であった。

【0029】また、以下に示す親油性層間化合物A～Hを調製した。

〔親油性層間化合物A (TSM-1)〕フッ素型合成マイカ (コープケミカル (株) 社製 “ME-100”、陽イオン交換容量 (CEC) = 80meq/100g) をビーカー内の蒸留水に浸漬し、攪拌して懸濁液とした。この懸濁液を約60℃で攪拌しながら、フッ素型合成マイカ100gに対して塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム80mmol (市販試薬) を添加し、良く攪拌を行い均質な懸濁液に調整した。この溶液を洗浄、遠心分離し、凍結乾燥後粉碎して親油性層間化合物Aを生成した。有機カチオンの膨潤性層状珪酸塩への挿入の確認は、生成した親油性層間化合物の層間距離をX線回折装置 (理学 (株) 製: RINT2000) を用いた粉末X線回折法により行った。このX線回折測定から、親油性層間化合物Aの層間距離が、1.0nm (フッ素型合成マイカ) から3.6nmに増加することが確認された。また、層間への有機カチオンの含有量の確認は、示唆熱/熱天秤測定 (理学 (株) 製: TG-DTA) 装置を用いた熱重量測定によりを行った。その結果、親油性層間化合物Aの有機カチオン含有量は、40wt%であった。

【0030】〔親油性層間化合物B (TSM-2)〕親油性層間化合物Aと同様な方法で、フッ素型合成マイカ100gと塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム (48mmol/100g) から親油性層間化合物Bを生成した。層間距離は3.5nm、有機カチオン含有量は30wt%であった。

〔親油性層間化合物C (TSM-3)〕親油性層間化合物Aと同様な方法で、フッ素型合成マイカと塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム (32mmol/100g) から親油性層間化合物Cを生成した。層間距離は3.2nm、有機カチオン含有量は17wt%であった。

〔親油性層間化合物D (TSM-4)〕親油性層間化合物Aと同様な方法で、フッ素型合成マイカと塩化オクチルトリメチルアンモニウム (80mmol/100g、市販試

葉) から、親油性層間化合物Dを生成した。層間距離は1.3 nm、有機カチオン含有量は17 wt %であった。

【0031】〔親油性層間化合物E (TSM-5)〕親油性層間化合物Aと同様な方法で、フッ素型合成マイカと塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(80 mmol/100g、市販試薬)から親油性層間化合物Eを生成した。層間距離は1.8 nm、有機カチオン含有量は21 wt %であった。

〔親油性層間化合物F (SMC-1)〕親油性層間化合物Aと同様な方法で、親水性スメクタイト(コープケミカル(株)社製“SWN”、陽イオン交換容量(CEC)=100 meq/100g)と塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム(100 mmol/100g)から親油性層間化合物Fを生成した。層間距離は2.1 nm、有機カチオン含有量は42 wt %であった。

〔親油性層間化合物G (SMC-2)〕親油性層間化合物Aと同様な方法で、親水性スメクタイトと塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム(60 mmol/100g)から親油性層間化合物Gを生成した。層間距離は2.0 nm、有機カチオン含有量は37 wt %であった。

〔親油性層間化合物H (TSM-6)〕上記親油性層間化合物Aと同様な方法でフッ素型合成マイカ(コープケミカル(株)社製“ME-100”、陽イオン交換容量(CEC)=80 meq/100g)と、有機カチオンをN,N-ジオクタドデシル、N-メチルヘキシルアミノアルコールクロリドと反応させてイオン置換量80 meq/100gの親油性層間化合物H (TSM-6)を生成した。層間距離は1.8 nm、有機カチオン含有量は24.2 wt %であった。

【0032】〔実施例1~18〕上述した各ポリオレフィン85.5重量%、共重合変性ポリオレフィン9.5重量%、および親油性層間化合物(フィラー)5重量%を表3に示す組合せにて、混練機により熔融混練し、ポリオレフィン系複合材料を得た。尚、実施例14においては、変性ポリオレフィンとフィラーとを予め混合した後に、ポリオレフィンと混合して製造した。また、実施例18は、親油性層間化合物H (TSM-6)を用い、無機充填材含有量が25%の樹脂組成物を生成し、これをPP-1で希釈する際に、カップリング剤としてヘキサメチレンジイソシアネートをマスターバッチ並びにPP-1の合計100重量部に対して0.5重量部添加して接触混練を行なった。なお、混練は、同方向二軸混練機

(神戸製鋼所(株)製 KTX-30)により、バレル温度160~220℃、スクリー回転数100 rpm、滞留時間3分とした。得られた各複合材料について曲げ弾性率、耐熱性、分散性の各物性を測定した。物性測定用の試験片は、射出成形機(FANAC社製 mode 1100型)により、シリンダー温度200℃、射出圧力750 kg/cm²、型締め圧力100トンにて成形したものである。測定結果を表3に示す。

【0033】〔比較例1~14〕同様に、表4に示すように、ポリオレフィン85.5重量%、単独変性ポリオレフィン9.5重量%、および親油性層間化合物5重量%を、混練機により熔融混練し、ポリオレフィン系複合材料を得た。得られた複合材料の物性を表4に示す。尚、比較例14においては、変性ポリオレフィンとフィラーとを予め混合した後に、ポリオレフィンと混合して製造した。

【0034】なお、測定法は以下の通りである。

〔曲げ弾性率〕曲げ弾性率は、ASTM D791(乾燥状態、23℃)に従い測定した。

〔耐熱性(熱変形温度)〕熱変形温度は、ASTM D648に従い、0.0464 mm²(66 psi)のファイバストレスが作用するように、試験片の中央部に5分間荷重をかけ、2±0.2℃/minの速さで昇温し、測定した。

【0035】〔層状珪酸塩層の分散状態の評価〕ポリオレフィン樹脂マトリックス中の層状珪酸塩層の分散状態の評価は、透過型電子顕微鏡を用い複合材料中の粒子を直接測定した。分散状態の結果は、以下の基準で評価した。

◎：底面間距離が7~15 Å、長さが300 Å以上、10層以下の積層体が全体の80%以上存在し、かつ樹脂中に均一に分散している複合材料。

○：底面間距離が7~15 Å、長さが300 Å以上、10層以下の積層体が全体の50%以上存在し、かつ樹脂中に均一に分散している複合材料。

△：底面間距離が7~15 Å、長さが300 Å以上、10層以下の積層体が全体の20%以上存在し、かつ樹脂中に均一に分散している複合材料。

×：底面間距離が7~15 Å、長さが300 Å以上、10層以下の積層体が全体の20%より少なく分散している複合材料。

【0036】

【表3】

	配合(wt%)			曲げ弾性率 kgf/cm ²	耐熱性(HDT) 66psi, °C	分散性 (TEM像)
	ポリオレフィン	変性ポリオレフィン	フィラー			
実施例	85.5wt%	9.5wt%	5wt%			
1	PP1	GS-PP1	TSM-1	27,400	144	◎
2	PP1	GS-PP2	TSM-1	26,600	143	○
3	PP1	GS-PP3	TSM-1	27,900	146	◎
4	PP1	MS-PP1	TSM-1	26,600	138	○
5	PP1	MS-PP2	TSM-1	25,200	140	△
6	PP1	GS-PP1	TSM-2	28,300	141	○
7	PP1	GS-PP1	TSM-3	27,900	143	○
8	PP1	GS-PP1	TSM-4	28,400	145	◎
9	PP1	GS-PP1	TSM-5	28,800	146	○
10	PP1	GS-PP1	SMC-1	25,800	136	◎
11	PP1	MS-PP1	SMC-1	25,200	135	◎
12	PP1	GS-PP1	SMC-2	25,000	138	○
13	PP2	GS-PP4	TSM-1	24,700	138	○
14	PP1	(GS-PP1)+(TSM-1)		28,600	147	◎
15	PP1	GM-PP3	TSM-1	29,700	146	◎
16	PP1	GM-PP4	TSM-1	30,000	144	◎
17	PP1	GM-PP5	TSM-1	29,300	140	◎
18	PP1	(GM-PP3)+(TSM-1)		30,000	149	◎

【0037】

【表4】

	配合(wt%)			曲げ弾性率 kgf/cm ²	耐熱性(HDT) 66psi, °C	分散性 (TEM像)
	ポリオレフィン	変性ポリオレフィン	フィラー			
比較例	85.5wt%	9.5wt%	5wt%			
1	PP1	G-PP1	TSM-1	23,500	138	○
2	PP1	G-PP2	TSM-1	22,100	135	△
3	PP1	G-PP3	TSM-1	24,100	140	○
4	PP1	M-PP1	TSM-1	22,400	137	△
5	PP1	M-PP2	TSM-1	21,800	134	×
6	PP1	G-PP1	TSM-2	23,900	140	△
7	PP1	G-PP1	TSM-3	22,800	140	×
8	PP1	G-PP1	TSM-4	24,400	142	○
9	PP1	G-PP1	TSM-5	24,500	142	○
10	PP1	G-PP1	SMC-1	22,200	135	○
11	PP1	M-PP1	SMC-1	21,900	133	△
12	PP1	G-PP1	SMC-2	22,000	135	△
13	PP2	G-PP4	TSM-1	22,300	135	×
14	PP1	(G-PP1)+(TSM-1)		24,600	142	○

【0038】表3、4に示す結果から、単独変性ポリオレフィンを配合した比較例の複合材料と比較し、共重合変性ポリオレフィンを配合した本実施例の各複合材料は層状珪酸塩の分散性がよく、曲げ弾性率および耐熱性も高い値を示す。また、先に変性ポリオレフィンと親油性層間化合物とを熔融混練した後にポリオレフィンを添加して製造した実施例14の複合材料は、同時に混練生成した材料に比べて、特に分散性及び物性が良好であつ

た。

【0039】

【発明の効果】以上詳説したように、本発明によるポリオレフィン系複合材料およびその製造方法は、従来の技術により得られるポリオレフィン系複合材料に比べて、耐熱性および剛性に優れ、かつ従来の製造方法より容易で、かつ安価な（既存の）製造設備で製造できるため、自動車部品、家電製品材料、航空機部品、建築用材料等

として有用である。